

トピックス

放射光時間分割測定によるトリアシルグリセロール単成分
および2成分系における結晶多形現象の解明上野 聡*, 湊 明義**, 矢野 淳子*
雨宮 慶幸***, 佐藤 清隆*

*広島大学生物生産学部, **ニッポンリーバ B.V., ***東京大学大学院工学研究科

Time-resolved Synchrotron Radiation X-ray Diffraction Study of Polymorphic
Crystallization of a Single System and Binary Mixtures Systems in TriacylglycerolsSatoru UENO*, Akiyoshi MINATO**, Junko YANO*,
Yoshiyuki AMEMIYA *** and Kiyotaka SATO*

*Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University, **Nippon Lever B.V.,

***Faculty of Engineering, University of Tokyo

Polymorphic crystallization of triacylglycerol (TAG), SOS, and the phase behavior and molecular interactions of the binary mixtures of TAGs, POP-PPP, POP-PPO and POP-OPO, have been examined with a time-resolved X-ray diffraction method using synchrotron radiation (SR-TXRD). For the study of single system of TAG, two main results have been obtained: (1) the melt mediation without thermal annealing gave rise to the formation of a liquid crystalline structure having long spacing values of 5.1 nm and 4.6 nm in SOS, (2) the formation of lamellar ordering of SOS occurred more rapidly than that of subcell packing. For the studies of binary mixtures of TAGs, in POP-PPO and POP-OPO mixtures, the molecular compounds were formed at the 1:1 concentration ratio, revealing least stable forms of alpha and the most stable forms of beta. In all forms, the chain length structure was double, making a contrast to the triple chain length structure which was formed in the all component materials. Consequently, the use of SR-TXRD unveiled quite newer aspects of the polymorphic crystallization of the triacylglycerols from neat liquid, which were not detectable in conventional XRD techniques.

1. はじめに

トリアシルグリセロール (以下, TAG と略記) は, 脂質の一種であり, グリセリン 1 分子に 3 分子の脂肪酸がエステル結合した分子組成をしている (図 1)。チョコレートなどの食用固体脂の主要な構成成分であり, 生体中では脂肪として体内に蓄積されエネルギー源としての役割を担っている¹⁾。

一般に, 脂質が機能性を発揮する状態では, エマルション, 液晶, 結晶, 薄膜など, 自己組織化された特定の分子集合体を形成する。例えば, 生体膜やリポソームなどの液晶 2 分子膜がその好例である。TAG においては, 結晶多形現象, すなわち同一分子の集合体に複数のさまざまな結

晶形が現れ, 機能性を有する結晶多形が選択される^{2,3)}。例えば, チョコレートにおける安定型結晶多形の V 型やマーガリンにおける準安定結晶多形 (β') などである⁴⁾。これら脂質の機能性の本質を理解するためには, それぞれの状態における脂質の構造や物性を調べるのが必須である。TAG の場合は, 結晶多形現象の解明が極めて重要であり, これを遂行するためには, (1)結晶多形構造の解析, (2)結晶多形間の構造転移のダイナミクス, (3)結晶多形発生のカイネティクス, の 3 つの観点からの研究が必要である。ここで, (3)のカイネティクスとは, 結晶化・融解挙動や多形転移の速度論を指す。このうち, 多形の時間的变化を伴う(2)と(3)の課題に対しては, これまで示差走査熱測定

* 広島大学生物生産学部 〒739-8528 東広島市鏡山 1-4-4
TEL 0824-24-7934 FAX 0824-22-7062 e-mail sueno@ipc.hiroshima-u.ac.jp

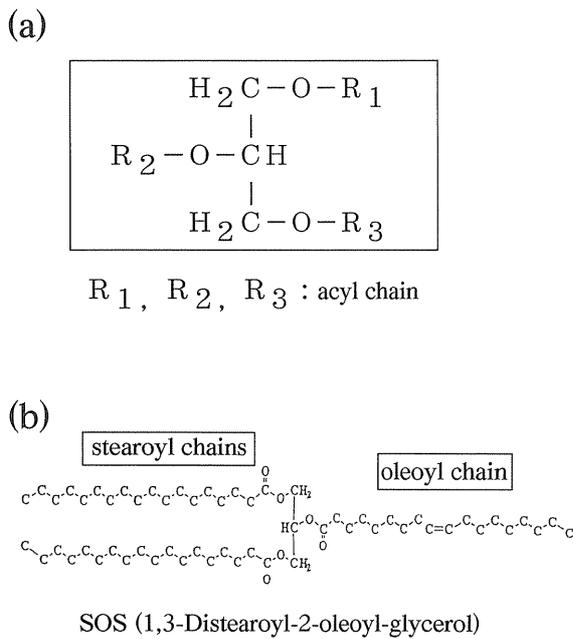


Figure 1. (a) Molecular model of triacylglycerol.
(b) Molecular model of SOS.

法 (DSC)^{5,6}, 偏光顕微鏡観察⁷, 従来の X 線源を用いた X 線回折法^{8,9}, さらに中性子回折法^{10,11})などを駆使したさまざまな研究が行われてきたが, 多形転移の複雑さおよび時間的変化の速さなどを考慮すると, 放射光を用いた時間分割 X 線回折測定 (以下, SR-TXRD と略記) が最も有効であると考えられる。このような理由から, 1990年代に入り, 油脂の物性研究の分野でも放射光が利用されるようになり, これまでに数例の興味深い研究成果が報告されている¹²⁻²¹。

ところで, TAG の結晶多形現象に関する従来の研究は, 高純度試料を用いて, 単成分系で行われてきた。しかしながら, 実際の固体脂食品は多成分の TAG からできている。したがって実際的な課題にアプローチするためには, 単成分系から2成分系, さらにより多成分の混合系における多形現象の解明が必須である。

本稿では, まずココアバターの主成分の一つであり, 代表的な TAG である SOS (1,3-distearoyl-2-oleoyl-glycerol) の単成分系の多形転移, とくに後述する「融液媒介転移」の転移メカニズムの解明に関する話題を紹介し, 次により複雑な TAG の2成分系の相挙動解明に関する話題を紹介したい。なお, 以後に述べる詳細な実験結果の理解を容易にするために, ここで TAG の結晶多形を要約する。

2. TAG 結晶多形

TAG の結晶多形構造は分子鎖傾斜, 鎖長構造 (chain length structure) および副格子構造 (subcell structure) で特徴づけられる^{22,23} (図2)。

一般に, TAG 結晶はラメラ構造を形成する。これは,

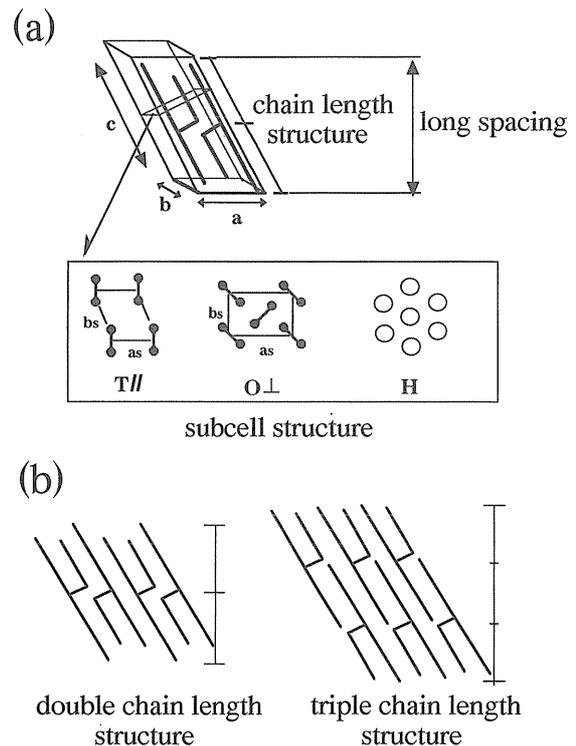


Figure 2. Chain length structure, subcell and long spacing.

TAG 分子の炭化水素鎖 (脂肪酸鎖) の隣接する横方向の引力相互作用が, 炭化水素鎖のメチル基末端どうしの縦方向の相互作用より強いためである。ラメラの両端には, 通常, メチル基末端が位置する。このメチル基末端のつくるラメラ面に対する, TAG 分子軸の傾きを分子鎖傾斜という。隣接するメチル基末端は同一平面上にはないので, ラメラ面に分子が垂直に配向するのは不安定であり, 安定な結晶構造では, 分子はラメラ面に対して傾斜している。粉末 X 線回折の格子定数で, ラメラの厚みに対応する値を長面間隔と呼ぶ (図2(a))。

鎖長構造とは, TAG 結晶中の繰り返しの基本となる1ラメラ内に含まれる独立の脂肪酸鎖の数を指す。構成する脂肪酸鎖の性質 (炭素数や不飽和結合の数など) が同一かあるいは類似の場合は, 2鎖長構造, すなわち基本ラメラ内には2本の脂肪酸鎖が含まれる鎖長構造をとる (図2(b))。不安定な多形では2鎖長構造を形成する場合が多い。一方, 構成する脂肪酸鎖の炭素数の差が大きかったり, 飽和脂肪酸鎖と不飽和脂肪酸鎖が混在する場合は, 安定な結晶多形では3鎖長構造を形成する (図2(b))。

副格子構造とは, TAG 分子を構成する炭化水素鎖 (脂肪酸鎖) の, 隣接する横方向の配列様式 (lateral packing) を指す (図2(a))。これは, TAG のみならず, 脂肪酸やリン脂質の結晶状態をも特徴づけており, 脂質結晶全般にわたり, 結晶多形を区別するための重要な因子である。安定な結晶多形では, 3斜晶平行型 (T//), 準安定多形では, 斜方晶垂直型 (O⊥) やヘキサゴナル型 (H) を

とる。

一般に TAG の結晶多形では、分子鎖傾斜、鎖長構造および副格子構造の組み合わせで、 α 型、 β' 型および β 型の 3 つを基本多形として、分子構造の違いにより数種類の多形が存在する。 α 型は、2 鎖長構造で、副格子構造は H 型である。最も融点が低く、TAG 分子が低密度に配列しており、熱力学的に不安定な多形である。反対に、 β 型は最も融点が高く、安定で、TAG 分子が最密に詰まった構造である。鎖長構造は分子種により異なる。副格子構造は $T_{//}$ 型である。 β' 型は、熱力学的にはこの両者の中間に位置する多形で、 α 型と β 型の中間の融点を有し、TAG 分子が比較的ゆるく配列した結晶構造をもつ準安定状態である。鎖長構造は分子種により異なり、副格子構造は O_{\perp} 型がその代表例である。

食用固体脂として用いられる場合、一般に β' 型が機能的である。 β 型結晶では、分子が固く配列しているため溶けにくく、また粒径も大きくなるため、固体脂中の粗大な結晶粒が形成される要因となり、食用固体脂の品質を劣化させる^{4,24}。ただし、例外としてチョコレートが挙げられる（これはココアバターの β 型結晶からなる）^{25,26}。

結晶多形の代表例として、本研究で用いた SOS の結晶多形、鎖長構造、副格子構造および熱物性等を表¹⁸)に、結晶多形モデルを図 3^{8,27})に示す。また、SOS の各結晶多形の熱力学的安定性を図 4²⁰)に示す。ここで G はギブスの自由エネルギーを表す。図 4 の実線が結晶多形を表す。2 種類の破線については第 4 節で触れる。図 4 から明らかなように、TAG の結晶多形は、一般に単変形的 (monotropic) な系である²⁸。

3. 測定条件

本研究では、高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設 'Photon Factory' の BL-15A にて、SR-TXRD を行った。分割時間は 10 秒に統一して行った。波長は 0.15 nm である。図 5 に実験装置を示す。TAG の結晶多形を同定する必要から、小角領域 ($2\theta \sim 0.5\text{--}3$ 度) と広角領域 ($2\theta \sim 15\text{--}30$ 度) の同時測定を行った。それぞれの角度領域には、一次元位置敏感型比例計数管 (PSPC) を設置した。ここで、小角領域の回折ピークから鎖長構造と分子鎖傾斜を反映する長面間隔が求められ、広角領域の回折ピー

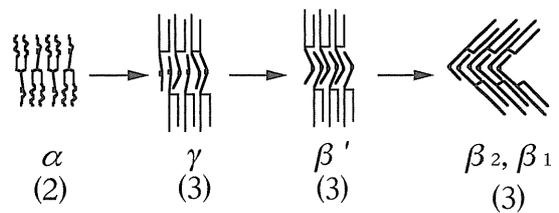


Figure 3. Structure model of polymorphic changes of SOS. Number 2 and 3 mean the double and triple chain length structures, respectively.

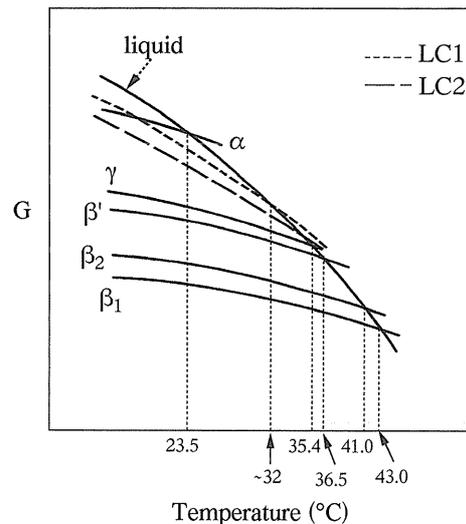


Figure 4. Thermodynamic stability of the five polymorphic crystals and two liquid crystal forms of SOS.

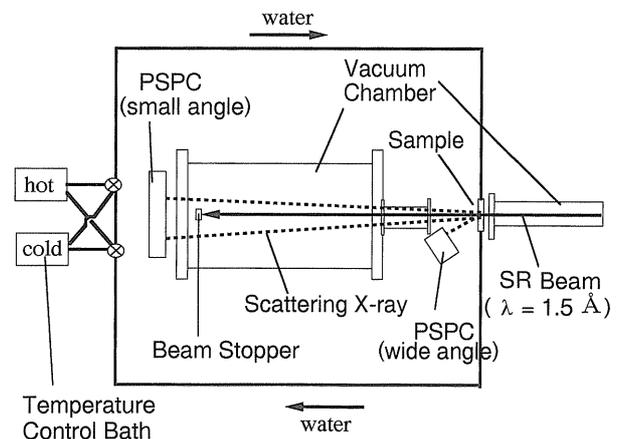


Figure 5. Instrument of X-ray diffraction with synchrotron radiation source at BL-15A in Photon Factory.

Table 1. Physical properties of SOS

	polymorph	melting point (°C)	ΔH (KJ/mol)	Long spacing (nm)	chain length	subcell
SOS	α	23.5	47.7	4.83	2	H
	γ	35.4	98.5	7.05	3	(//)
	β'	36.5	104.8	7.0	3	(O_{\perp})
	β_2	41.0	143.0	6.63	3	($T_{//}$)
	β_1	43.0	151.0	6.6	3	$T_{//}$

クから副格子構造を反映する短面間隔が求められる。なお、小角散乱測定用の PSPC はビームステーションに設置されているものを用い、広角散乱用の PSPC は広島大学より持参して使用した。両方の PSPC からの情報の取り込みと保存には、瀬戸秀紀博士 (広島大学総合科学部) により開発された制御用ソフトウェア (SANX) を用い

た。

試料の温度変化は、単成分系の多形転移の測定では温度設定の異なる恒温槽を2-3台用意し、サンプルホルダーに流す冷・温水を切り替えることにより行った。TAGの2成分系の相挙動の測定では、ビームステーションに設置されているX線回折との同時測定用のDSC装置の電気炉を温度制御に用いた。

4. SOS 単成分系の多形転移

4.1 固相転移と融液媒介転移

図4のような単変形的 (monotropic) な系において、ある多形からより安定な多形への転移が生ずる場合、2種類の転移機構が存在する²⁹⁾。1つは固相転移で、多形間の自由エネルギー差 ΔG が駆動力となり、結晶中の分子の再配列によって転移が進行する。もう一つは融液媒介転移 (melt-mediated crystallization) である。これは、低融点多形が融解し、その直後に高い融点をもつより安定な多形が核生成し、結晶成長することにより生じる多形転移である。この場合の転移の駆動力も、固相転移と同じく、自由エネルギー差 ΔG である。しかし、転移のポテンシャルエネルギー障壁は、準安定多形の融解と安定多形の核形成とその後の結晶成長である。一般に、融解のための活性化エネルギーは極めて小さいので、融液媒介転移の速さは、融解後に現れる安定多形の核形成とその後の結晶成長で決まると考えられる。

4.2 融液媒介転移のメカニズム

TAGでは、多形により、融液媒介転移が固相転移より速い場合がある。両者の転移速度の差が何故生じるのかについては、脂質一般の結晶多形発現機構の解明を行ううえで興味ある課題である。また、工業的な応用の観点では、融液媒介転移は、食用固体脂の製造工程で特定の物性を示す油脂多形を選択的に得るために利用されている。このような融液媒介転移のメカニズムについては、これまでに2つの仮説が提示されている。

一つは、融液中に何らかの構造が存在することである。1972年、Larssonは、X線回折測定の結果から、融液媒介転移において、スメクティック型の液晶状態が融液中に存在すると提案した³⁰⁾ (ここでは液晶説と呼ぶことにする)。その後、このモデルをめぐる、NMR³¹⁾、中性子回折^{10,11)}、X線回折³²⁾、電子顕微鏡観察^{33,34)}等による結果をもとに、多数の賛否両論が出されており現在も論争中である。

もう一つは、より不安定な多形の結晶中で、より安定な多形の結晶核が形成され、不安定多形の結晶の融解後に、その結晶核を種結晶として液体状態から安定多形が結晶化するという考え³⁵⁾ (種結晶説と呼ぶことにする) である。

4.3 SOSにおける融液媒介転移

そこで、融液媒介転移のメカニズムを解明するため、SOSを試料として、SR-TXRDを行った。 α 型からの融液媒介転移により、より安定な β' 型多形を出現させるため、図6(a)のような温度変化を行った²⁰⁾。すなわち、50°Cから10°Cへ急冷し α 型を出現させた後、 α 型融点(23.5°C)以上の温度に急速に加熱し、 α 型を融解させ、その融液からのより安定な多形(β' 型)を出現させた。

図7は、図6(a)の温度履歴により30°Cに加熱した際の多形転移の様子を観察したSR-TXRDプロファイルである。図の1本1本の回折線は10秒間の測定結果であり、時間経過とともにグラフの下から上へと重ねて描かれている。ただし、図を簡素化するため、回折線の半分は省略してある。すなわち、20秒間隔で10秒間の測定結果を表示してある。図の左側は鎖長構造に、右側は副格子構造に対応する回折ピークを示す。 α 型に対応する5.3 nm, 4.4 nm, 0.43 nm, 0.41 nmの回折ピークは、30°Cへの加熱過程の途中で、 α 型の融点(23.5°C)を越えた直後に消失した。その後、広角側のプロファイルには回折ピークが現れていない。これは α 型が融解した後、融液状態であることを示している。しかし、小角側のプロファイルには、 α 型に対応する5.3 nm, 4.4 nmの回折ピークの消失直後に、5.1 nmの周期性に対応する回折ピークが現れた。そして、急冷開始後約10分で小角側のプロファイルに、7.1 nmの回折ピークが出現し、数10秒遅れて広角側のプロファイルに、0.45 nm, 0.44 nm, 0.42 nm, 0.38 nmの回折ピークが現れた。いずれの回折ピークも β' 型に対応している。そして、 β' 型の出現とともに5.1 nmの周期性に対応する回折ピークは徐々に消失していった。この5.1 nmの周期性に対応する回折ピークは、長周期構造の存在を示している。また広角側のプロファイルには回折ピークが現れていないことから、この長周期構造は液晶であり、その回折ピークの鮮明な様子からラメラ周期を持つスメクティック液

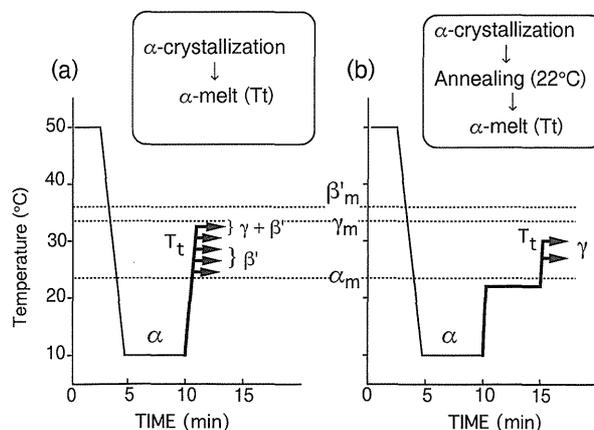


Figure 6. Diagrams of the two types of thermal processes. (a) without annealing, (b) with thermal annealing at 22°C.

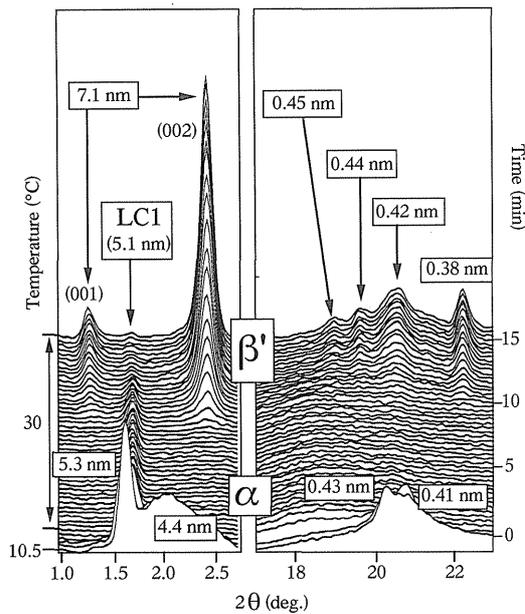


Figure 7. SR-TXRD spectra of the α -melt-mediated crystallization at 30°C without annealing (Fig. 6a).

晶であると考えられる。すなわち、Larssonの提唱した融液中の構造の存在が本実験により明らかとなった。このような5.1 nmの周期性を持つ液晶状態 (LC1 と呼ぶことにする) は、 α 型からの温度上昇が24.5°Cから31°Cの温度範囲の時に観察された。LC1 が現れた後に、温度上昇を続けた条件下でのSR-TXRDの結果によれば、LC1 は約32°Cで融点を持つことが判明した。この結果を裏づけるように、 α 型からの温度上昇が31°Cから32.5°Cの温度範囲、すなわち LC1 の融点に近い温度範囲の時には LC1 は現れず、急冷開始後約20分で γ 型が現れ、引き続いて β' 型が現れた。さらに α 型からの温度上昇が32.5°Cから35°Cの温度範囲の時には、図7とは異なり、4.6 nmの周期性を示す液晶状態 (LC2 と呼ぶことにする) が観察された。

以上の結果より、LC1 と LC2 を考慮した、ギブスの自由エネルギーと温度の関係を描くと図4のようになる。ここで、破線は LC1 と LC2 を表す。これによれば、LC1 と LC2 とともに α 型と互変形的 (enantropic) な関係、すなわち低温領域で曲線が交差し、熱力学的安定性が逆転するのではないかと考えられるが、この実証は今後の課題である。

図8は、図6(b)の温度履歴により、図7の場合と同じ30°Cに加熱した際のSR-TXRD プロファイルである。図7の場合同様、図の1本1本の回折線は10秒間の測定結果であり、時間経過とともにグラフの下から上へと重ねて描かれている。図6(b)の温度履歴では、50°Cから約10°Cへ急冷し α 型を出現させた後、 α 型融点直下の温度で15分間放置 (アニーリング) した後に、 α 型融点以上の温度に急速に加熱した。図8によれば、この場合は、22°Cに放置している間に、 α 型の他に γ 型 (7.3 nm, 0.47 nm, 0.45

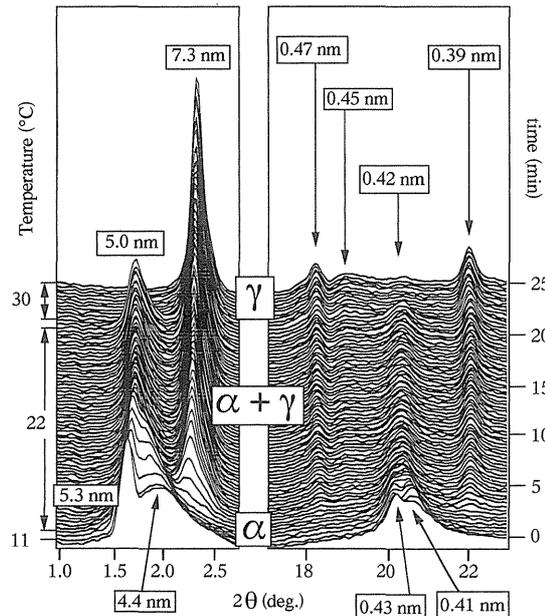


Figure 8. SR-TXRD spectra of the α -melt-mediated crystallization at 30°C with annealing (Fig. 6b).

nm, 0.39 nm の回折ピーク) が出現を始め、30°Cへの加熱で α 型 (5.0 nm, 0.42 nm の回折ピーク) の融解後も γ 型が成長し続けていることが明らかである。図6(b)の温度履歴による、これまでの測定結果では、 α 型融点直下の温度で放置 (アニーリング) した時間が5分以上の場合、図8と同様の結果が生じることが明らかとなっている。以上の結果は、22°Cに放置している間に、 γ 型結晶の種結晶が生じ、その種結晶から γ 型多形が出現したことを表わしている。また、5分間あれば種結晶が生じることも示唆している。

図7および図8より、SOSの融液媒介転移のメカニズムについて、以下の2つのことが明らかとなった。

- (1) 融液媒介転移のメカニズムについて、これまで考えられていた2つの説、液晶説および種結晶説のどちらも起こり得る。
- (2) 液晶および種結晶出現の相違は、温度履歴の相違による。すなわち、急速に加熱した場合には液晶が発生し、アニーリングした後に加熱した場合には種結晶が発生する。

上記のSOSの結果が、他のTAGにあてはまるかどうかは今後の課題である。しかし、ごく最近になって、Olivonらは、SR-TXRDにより、ココアバター融液媒介転移で液晶の存在することを報告している²¹⁾。ココアバターの主成分の1つがSOSである (ココアバターはSOS, POS, POP という3種類のTAGの混合系である) ことを考えると、ココアバターの液晶が本研究で示されたSOSの液晶によるものなのか、それともPOS, POP という他の2種類のTAGも関係しているのか注目に値する報

告である。

4.4 融液媒介転移における結晶化の時系列

SR-TXRD によって、融液媒介転移における結晶化では、鎖長構造の周期性の方が、副格子構造、すなわち TAG 分子の脂肪酸鎖の側方パッキングよりも秩序化が速いことが明らかとなった²⁰⁾。

図 9 は、図 6(a) の温度履歴で融液媒介転移により得られた β' 型を、その融点 (36.5°C) 以上の 38°C で融解させた後の多形の経時変化を調べた SR-TXRD プロファイルである。図の構成は、図 7 および図 8 と同じである。ただし、便宜上、10 秒毎の回折線を間引いて、8 本に 1 本 (すなわち 80 秒毎に 10 秒の測定と同じ) の間隔で表現している。 β' 型の融液中から、より安定な β_2 型多形の出現が観察されている。この図によれば、鎖長構造に対応する小角散乱領域の回折ピーク (6.6 nm) が、副格子構造に対応する広角散乱領域の回折ピーク (0.46 nm, 0.40 nm, 0.39 nm, 0.38 nm, 0.37 nm) より約 20 分早く出現している。同様の傾向が、SOS の他の多形 (β' 型) や、POP の δ 型、トリステアリン (SSS) の β' 型や β 型など、他の TAG の多形の出現においても観察された。この傾向は、SOS を例にとると、 γ 型よりも β' 型で、また β' 型よりも β 型で著しく、安定多形になるほど、ラメラ構造の周期構造と副格子構造に対応する回折ピーク出現の時間差が大きい。

さらに図 9 に示した SOS β_2 型多形の場合、広角側の回折ピークのうち 0.46 nm の回折ピークがその他の回折ピークの出現に先立って現れている。0.46 nm の回折ピークは副格子の b_s 軸方向 (図 2(a)) の繰り返し周期に対応しており、脂肪酸鎖間の側面方向のパッキングは b_s 軸に沿

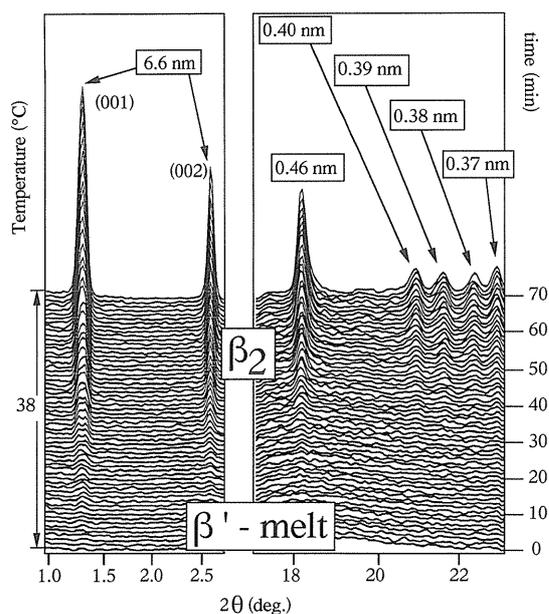


Figure 9. SR-TXRD spectra of β_2 crystallization from β' -melt at 38°C.

てまず形成され、続いて $\langle 110 \rangle$ 、すなわち a_s 軸方向の側方パッキングがそろっていくことが明らかとなった。その他の 4 つの回折ピーク (0.40 nm, 0.39 nm, 0.38 nm, 0.37 nm) の秩序化の時系列の確認は今後の課題である。

4.3 節および 4.4 節の知見は、融液媒介転移の転移機構および多形発現に関する秩序化過程のその場観察の重要な結論であり、従来の X 線回折法や DSC などの熱測定法では得られなかった全く新しい知見である。

5. TAG2 成分混合系の相挙動および分子間相互作用

5.1 油脂 2 成分混合系研究の意義

第 1 節に記したように、油脂の結晶多形現象に関する従来の研究は、高純度試料を用いて、代表的な油脂分子、すなわち TAG の単成分系で行われてきた。しかしながら、実際の固体脂食品は多成分の TAG からできている。したがって実際的な課題にアプローチするためには、単成分系から 2 成分系、さらにはより多成分の混合系における多形現象の解明が必要不可欠であり、これまでさまざまな研究が行われてきた³⁶⁾。

しかしながら、TAG 分子が 2 成分以上の多成分系では、単成分系の特徴に加えて、混合系の相挙動が重なった複雑な現象が発生し、実験結果の解析が飛躍的に難しくなり、それにふさわしい実験方法を導入する必要がある。たとえば、トリパルミチン (PPP) とトリステアリン (SSS) のように準安定多形の α 型や β' 型では相溶する (miscible) が、最安定多形の β 型では分離して共晶 (eutectic) となる^{14,36)}。また、Engstrom は SOS と SSO (1,2-distearoyl-3-oleoyl-rac-glycerol) では α 型が相溶するが、 β 型で分子化合物 (molecular compound) を形成すると報告している³⁷⁾。従来の示差走査熱測定 (DSC) を主体とした混合系の相挙動の解析では、このような複雑な挙動を分子レベルで正確に理解することはむずかしい。

そこで、我々は混合系の相挙動を解明するための研究手法として、2 成分混合系の最安定多形と準安定多形の相挙動の解析のために、DSC および SR-TXRD を用い³⁸⁾、2 成分混合系の微細構造の解析のために、赤外分光法 (FT-IR) を用いた。用いた TAG は、PPP, POP (1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-glycerol), PPO (1,2-dipalmitoyl-3-oleoyl-rac-glycerol) および OPO (1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-glycerol) である。いずれも食用固体脂に含まれる代表的な TAG で、とくに POP と PPO は、食用油脂や石鹸など多用途のあるパーム油 (椰子油) の主成分である。

5.2 POP-PPP 系¹⁷⁾

この混合系は、固相において 2 成分が互いに混ざり合わない偏晶相 (monotectic phase) を形成していた (図 10)。そして POP 50% 以下の濃度領域においては、多形が α 型から直接 β 型へ転移し、POP 50% 以上の濃度領域

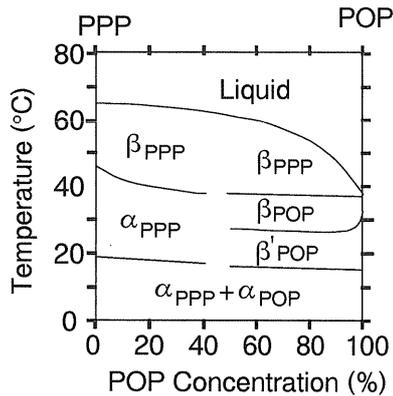


Figure 10. A kinetic phase diagram of PPP-POP mixture.

では α 型から β' 型を経て β 型に転移することが明らかになった。すなわち、POPとPPPの混合系では、いずれの多形状態においても相溶せず、独立した結晶化挙動を示すことが判明した。

5.3 POP-PPO系¹⁸⁾

図11は、DSC測定により作成されたPOP-PPO 2成分系における相図である。図11(a)は、最安定状態(β 型多形)における相図である。POPとPPOが1:1の割合で分子化合物が形成されることが確認された。この分子化合物の β 型の融点は 31.2°C で、またX線回折測定の結果、この分子化合物の鎖長構造は 4.1 nm であった。一方、図11(b)は準安定多形の相図である。 50°C の融液状態から 0°C まで $15^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却し、5分間保持した試料を $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱測定した結果である。準安定多形である分子化合物 α 型、 β' 型の融点はそれぞれ 15.2°C 、 27.2°C で、ラメラ周期は 4.6 および 4.2 nm であった。 β 型の場合と同様にPOPと分子化合物、分子化合物とPPOともに偏晶相を形成しており、相溶性がなかった。相挙動に関しては、POPとPPOそれぞれの物質が α 型から β' 型へ転移を行ったが、POP濃度90%以上の場合、POPは α 型から γ 型を経て β' 型へ転移した。

ここで、SR-TXRDにおいて、図11(b)のような複雑な相挙動が実際どのように回折プロファイルとして現れ、またどのように多形の同定が行われるのかを紹介するため、一例を挙げて詳細な説明を試みる。

図12は、POP:PPO=95:5での相挙動を示すDSC測定(図12(a))およびSR-TXRD(図12(b))の結果である。図12(a)では、多くの発熱および吸熱ピークが現れているが、これだけではどのピークがどの多形の融解や結晶化を表すのかが定かでない。しかしながら、SR-TXRDにより、すべてのDSCピークの帰属が可能となった。図12(b)では、 10°C で形成された分子化合物 α 型(α_c ; 4.6 nm , 0.43 nm)とPOP α 型(α_{POP} ; 4.6 nm , 0.43 nm)が、 20°C への昇温過程で融解した後、分子化合物 β' 型(β'_c ;

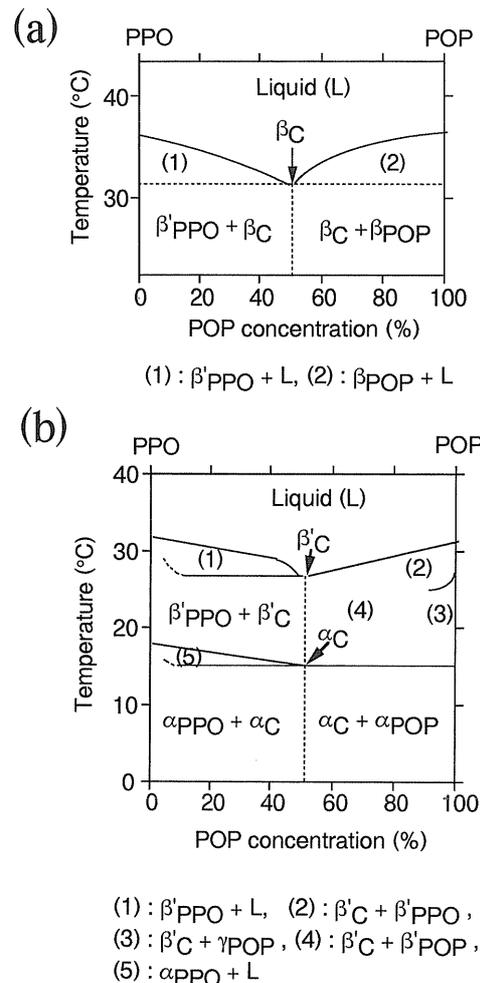


Figure 11. Phase diagrams of PPO-POP mixture: (a) stable forms and (b) metastable forms.

4.2 nm)とPOP γ 型(γ_{POP} ; 3.4 nm , 0.47 nm , 0.40 nm)が現れた。さらに温度を上昇させると、これらの多形も融解し、 27°C 以上でPOP β' 型(β'_{POP} ; 4.2 nm , 0.44 nm , 0.43 nm , 0.41 nm)が現れていることがわかる。また、この時、わずかではあるが β' 型とともに δ 型(δ_{POP} ; 6.6 nm)の出現も確認された。このSR-TXRDの結果より図12(a)で現れた複雑な発熱・吸熱ピークの帰属が明らかとなった。また、以上の結果を通して、分子化合物は α 、 β' 、 β の3つの多形において、2鎖長構造を形成していることが明らかとなった。図11の2つの状態図は、図12に例示したDSCとSR-TXRDを、さまざまな濃度比で測定して作成されたものである。

5.4 POP-OPO系¹⁹⁾

この混合系においても、POP-PPO混合系と同じように、1:1の組成比で分子化合物が形成され、その最安定多形の長面間隔は 4.2 nm 、融点は 32.5°C であった。準安定多形では、 α 型の形成直後から直接 β 型に固相転移が生じ

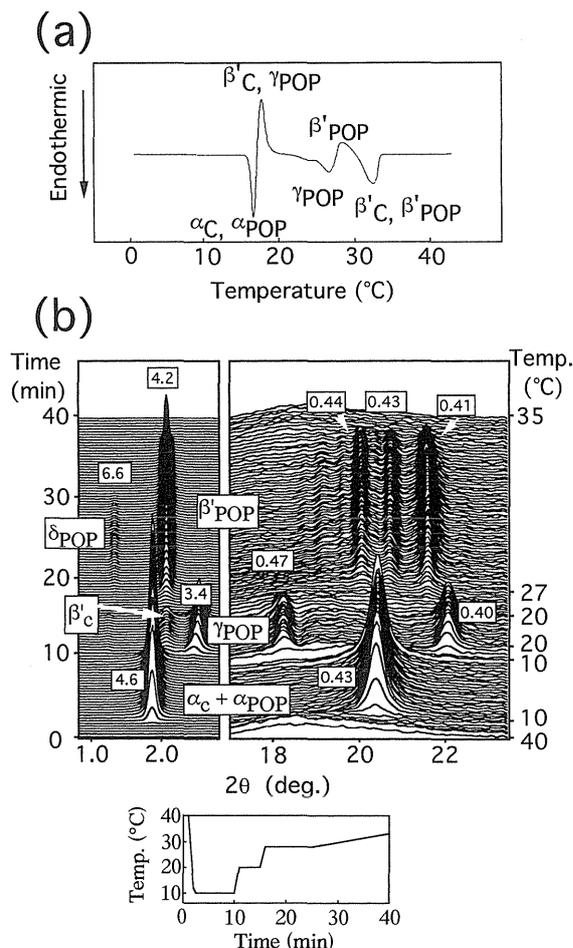


Figure 12. Data of metastable forms of PPO/POP=5/95: (a) DSC heating thermogram, (b) SR-TXRD spectra.

た。また、分子化合物はすべての多形において、2鎖長構造を形成していた。

図13は、DSC測定により作成されたPOP-OPO 2成分系における相図である。図13(a)は最安定多形の相図である。図13(b)は準安定多形の相図で、混合融液を5°C/分で冷却し、それぞれ5分間保持した試料を5°C/分で加熱測定した結果をまとめたものである。POPと分子化合物、分子化合物とOPOとで偏晶相を形成していた。POP濃度50%以下の領域では、OPOは融液から α 型を経た場合と、融液から α 型を経ずに直接 β' 型を形成した場合には、転移経路が異なっていた。すなわち、前者では α 型から β' 型を経て β_1 型に転移したのに対し、後者では β' 型から β_2 型を経て β_1 型に転移した。また、POP濃度50%以上の領域では、POPは α 型から β' 型を経て融液媒介転移により β_2 型に転移した。

ここで、前節のPOP-PPO 2成分系の場合と同様に、SR-TXRDにおいて、図13(b)のような複雑な相挙動が実際どのように回折プロファイルとして現れ、またどのように多形の同定が行われるのかを紹介するため、一例を挙げ

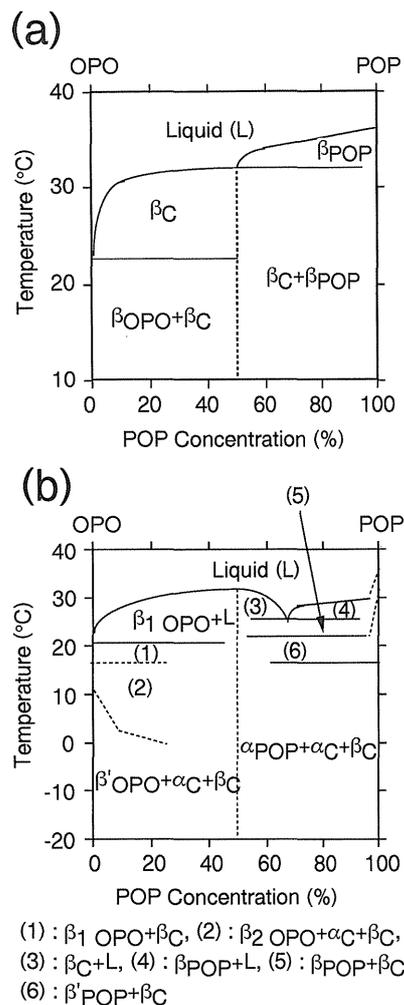


Figure 13. Phase diagrams of OPO-POP mixture: (a) stable forms and (b) metastable forms.

て詳細な説明を試みる。

図14は、POP:OPO=90:10での相挙動を示すDSC測定(図14(a))およびSR-TXRD(図14(b))の結果である。図14(a)では、多くの発熱および吸熱ピークが現れているが、これだけではどのピークがどの多形の融解や結晶化を表すのかが定かでない。しかしながら、SR-TXRDにより、すべてのDSCピークの帰属が可能となった。図14(b)では、 -20°C で形成された分子化合物 β 型(β_C ; 4.2 nm, 0.46 nm)と分子化合物 α 型(α_C ; 4.6 nm, 0.43 nm)およびPOP α 型(α_{POP} ; 4.6 nm, 0.43 nm)のうち、 32°C への昇温過程において、分子化合物 α 型とPOP α 型が融解し、POP β' 型(β'_{POP} ; 4.2 nm, 0.44 nm, 0.43 nm, 0.39 nm)が現れた。温度上昇の過程で4.2 nmの回折ピークはしだいに強度を増し、POP β' 型の結晶化が進行していることがわかる。しかし、 22°C でPOP β' 型が融解し、代わりに 18°C から徐々に現れていたPOP β 型(β_{POP} ; 3.2 nm (6.4 nm (002)), 0.45 nm)の結晶化が進行した。 26°C 以上でこの多形も融解した。このSR-TXRDの結果

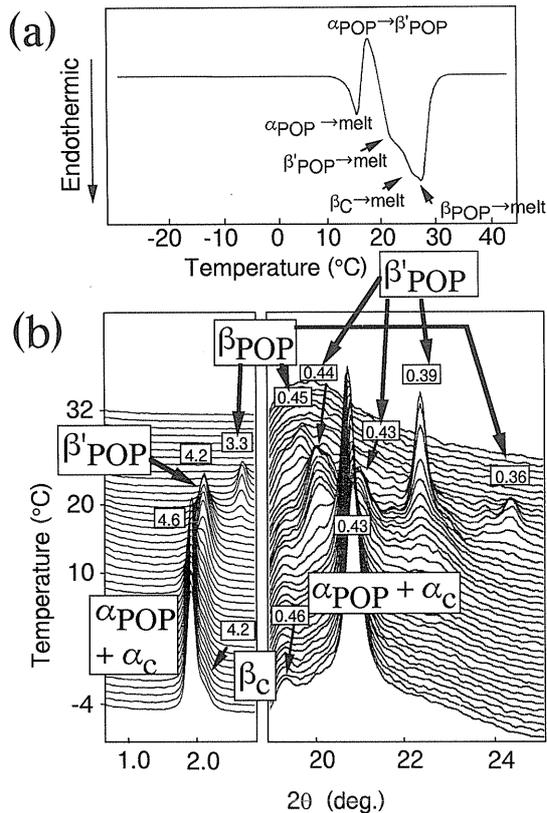


Figure 14. Data of metastable forms of OPO/POP=10/90: (a) DSC heating thermogram, (b) SR-TXRD spectra.

より図14(a)で現れた複雑な発熱・吸熱ピークの帰属が明らかとなった。図13の2つの状態図は、図14に例示したDSCとSR-TXRDを、さまざまな濃度比で測定して作成されたものである。

5.5 分子化合物の分子構造³⁹⁾

上記のように、PPO-POPおよびOPO-POP 2成分系において分子化合物が形成されることが、DSCおよびSR-TXRDを用いて明らかにされた。TAGにおいて分子化合物を形成する場合、分子間相互作用により1:1の割合で2量体状の構造を形成しなければならない。分子化合物の分子レベルでの構造を探るため、顕微FT-IR法による測定を行った。その結果、分子化合物の構造に関して図15のようなモデルを推定した。分子化合物の形成は、一分子中の飽和鎖とシス型オレフィン基を含む不飽和鎖との立体障害に由来すると考えられる。POP-OPOやPOP-PPOにおける分子化合物形成においては、互いに別の分子と隣合いペアを組むことにより、単独分子中では解消し得なかった飽和鎖と不飽和鎖間の立体障害を解消し、結晶全体としての格子エネルギーを減少させているものと考えられる。

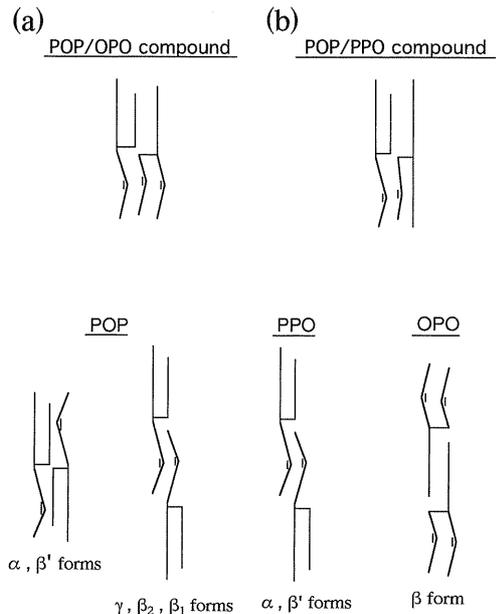


Figure 15. Structure models of PPO-POP compound, OPO-POP compound, POP, PPO and OPO.

5.6 TAG 2成分系の相挙動のまとめ

以上に詳細に解析したTAGの2成分系の相挙動は、次のような基礎的、応用的な意義を有している。まず、TAGの相挙動の一般性という視点からいえば、飽和脂肪酸鎖-不飽和脂肪酸鎖混合型TAGの2成分系は、ほとんどの場合が共晶的であるが、特殊な例としてPOP-OPO¹⁹⁾, POP-PPO¹⁸⁾,さらにはOSO-SOS⁴⁰⁾,SSO-SOS³⁷⁾の系では1:1の成分比で分子化合物を形成することが確認された。一方応用面からみると、POPの β' 型から β 型への転移がPPOの添加により抑制され(図11(b)),PPP β 型やPOP-OPO分子化合物の存在下で促進される(図10(b)および図13(b))ことが明らかになった⁴¹⁾。このような多形転移の促進や抑制に関する知見は、パーム油固体脂の粒径の粗大化防止など、固体脂の品質改良や品質劣化への対処法として利用できると思われる。

6. おわりに

以上、ここでは、SR-TXRDを応用した我々の最近の成果である、TAGの単成分系の多形転移の解明に関する話題と複雑なTAGの2成分系の相挙動解明に関する話題を紹介した。これまで述べてきたように、TAGにおいては、さまざまな多形が現れては消え、まことに複雑な相変化を行うが、これはTAGのみならず脂肪酸やリン脂質などの単成分系やそれらの多成分系など脂質全般にあてはまることであり、SR-TXRDを応用した多くの優れた仕事が行われている⁴²⁾。放射光に携わっておられる多くの研究者の方々に対して、本稿が、TAGを含む脂質の研究に、少しでも興味を持っていただければ幸いで

す。ところで、多くの仕事では、本稿でも取り扱ったような、小角散乱と広角散乱の同時測定やSR-TXRDとDSCとの同時測定などをはじめとして、脂質研究、ひいては生体物質研究にふさわしいさまざまな手法が駆使されている。この場をお借りして、このような装置開発に対して、技術的なそして財政的な援助への今後のより一層のご理解とご協力をお願いします。

本稿で紹介した研究を行うにあたりまして、多くの方々のご協力をいただきました。ここに感謝申し上げます。特に、放射光実験全般にわたり、ひとかたならぬご支援を賜りました広島大学総合科学部の瀬戸秀紀博士に深謝いたします。また、BL-15Aに設置されているX線回折との同時測定用DSCの使用法をご指導いただきました工業技術院物質工学工業技術研究所の坂口 豁博士、およびビームラインの光学系調整をはじめ多大なご協力をいただきました総合研究大学院大学の伊藤和輝博士に深謝いたします。

参考文献

- 1) D. M. Small: *The Physical Chemistry of Lipids* (Plenum, New York, 1986) pp. 7.
- 2) K. Sato: *Advances in Applied Lipid Research*, Vol. 2, ed. by F. Padley (JAI Press Inc., Greenwich-U.K., 1996) p. 213.
- 3) 佐藤清隆: 油化学 44, 702 (1995).
- 4) 佐藤清隆: 食品の品質と成分間反応, 並木満夫・松下雪郎編 (講談社, 東京, 1990), p. 157.
- 5) P. Rousset and M. Rappatz: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 1051 (1996).
- 6) P. Rousset and M. Rappatz: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74**, 693 (1997).
- 7) T. Koyano, I. Hachiya, T. Arishima, K. Sato and N. Sagi: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **66**, 675 (1989).
- 8) K. Sato, T. Arishima, Z. H. Wang, K. Ojima, N. Sagi and H. Mori: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **66**, 664 (1989).
- 9) D. J. Cebula and P. R. Smith: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **67**, 811 (1990).
- 10) D. J. Cebula, D. J. McClements and M. J. W. Povey: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **67**, 76 (1990).
- 11) D. J. Cebula, D. J. McClements, M. J. W. Povey and P. R. Smith: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **69**, 130 (1992).
- 12) M. Kellens, W. Meeussen, C. Riekel and H. Reynaers: *Chem. Phys. Lipids* **52**, 79 (1990).
- 13) M. Kellens, W. Meeussen, R. Gehrke and H. Reynaers: *Chem. Phys. Lipids* **58**, 131 (1991).
- 14) M. Kellens, W. Meeussen, A. Hammersley and H. Reynaers: *Chem. Phys. Lipids* **58**, 145 (1991).
- 15) A. Blaurock: *INFORM* **4**, 254 (1993).
- 16) R. N. M. R. Gelder, N. Hodgson, K. J. Roberts and A. Rossi: *Crystal Growth of Organic Materials*, ed. by A. S. Myerson, D. A. Green and P. Meenan (Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1996) pp. 209.
- 17) A. Minato, S. Ueno, J. Yano, Z. H. Wang, H. Seto, Y. Amemiya and K. Sato: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 1567 (1996).
- 18) A. Minato, S. Ueno, K. Smith, Y. Amemiya and K. Sato: *J. Phys. Chem. B* **101**, 3498 (1997).
- 19) A. Minato, S. Ueno, J. Yano, K. Smith, H. Seto, Y. Amemiya and K. Sato: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74**, 1213 (1997).
- 20) S. Ueno, A. Minato, H. Seto, Y. Amemiya and K. Sato: *J. Phys. Chem. B* **101**, 6847 (1997).
- 21) C. Loisel, G. Keller, G. Lecq, C. Bourgaux and M. Ollivon: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 425 (1998).
- 22) 佐藤清隆: 食品物理化学, 松野隆一・矢野俊正編 (文永堂出版, 東京, 1996), p. 68.
- 23) 佐藤清隆, 小林雅通: 脂質の構造とダイナミクス (共立出版, 東京, 1992), p. 104.
- 24) N. Garti: *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids*, ed. by N. Garti and K. Sato (Marcel Dekker, New York, 1988), pp. 267.
- 25) 蜂屋歳: チョコレートの科学 (講談社, 東京, 1992).
- 26) 蜂屋歳, 古谷野哲夫, 佐藤清隆: 食品の物性, 第15集, 松本幸雄, 山野善正編 (食品資材研究会, 東京, 1990), p. 115.
- 27) J. Yano, S. Ueno, K. Sato, T. Arishima, N. Sagi, F. Kaneko and M. Kobayashi: *J. Phys. Chem.* **97**, 12967 (1993).
- 28) K. Sato and N. Garti: in ref. 24, 3.
- 29) 佐藤清隆: in ref. 23, p. 121.
- 30) K. Larsson: *Fette Seifen Anstrichm.* **74**, 136 (1972).
- 31) P. T. Callaghan and K. W. Jolley: *J. Chem. Phys.* **67**, 4773 (1977).
- 32) K. Larsson: *J. Colloid Interface Sci.* **72**, 152 (1979).
- 33) K. Larsson: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **69**, 835 (1992).
- 34) T. Gulik-Krzywicki and K. Larsson: *Chem. Phys. Lipids* **35**, 127 (1984).
- 35) K. Sato: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, B77 (1993).
- 36) D. M. Small: in ref. 1, pp. 378.
- 37) L. Engstrom: *J. Fat Sci. Technol.* **94**, 173 (1992).
- 38) 湊 明義: 放射光 **11**, 50 (1998).
- 39) A. Minato, J. Yano, S. Ueno, K. Smith and K. Sato: *Chem. Phys. Lipids* **88**, 63 (1997).
- 40) T. Koyano, I. Hachiya and K. Sato: *J. Phys. Chem.* **96**, 10514 (1992).
- 41) A. Minato: *Physical Study on Molecular Interactions and Phase Behavior of Binary Mixtures of Triacylglycerols* (Ph.D. thesis of Hiroshima Univ., Higashi-Hiroshima, Japan), p. 69 (1997).
- 42) 例えば最近では次のようなものが挙げられる. R. Koynova, B. Tenchov and G. Rapp: *Chem. Phys. Lipids* **88**, 45 (1997).

キーワード

(1) 脂質 (lipid)

脂質には、未だ明確な定義が存在しないが、一般に、次のような範疇の物質を指す。「生体成分であって、疎水性が強く、水に難溶、有機溶媒に可溶の一群の低分子物質」(井上圭三：脂質の化学と生化学(季刊化学総説, 日本化学会編, 学会出版センター), 16, 3 (1992))。脂肪酸, グリセロリン脂質, スフィンゴ脂質, アシルグリセロール, 蠟(ろう), ステロイド類などが含まれる。

(2) 単変形的 (monotropic) と互変形的 (enantropic) な多形現象

脂質の多形現象は、多形転移の性質により二つのタイプに分類できる。一つは、単変形的 (monotropic) な多形転移で、融点以下で常に多形の安定性の序列に変化がない。すなわち、ギブスの自由エネルギーを温度に関してプロットした際に、本文図4の場合のように各多形の曲線(実線)が互いに交差せず、したがって熱力学的安定性の逆転が起こらない。一般に、トリアシルグリセロール (TAG) ではこのタイプの多形転移が起こる。これに対し、融点に達する前に、

ある多形の曲線が別の多形と交点(転移点)を持つものを互変形的 (enantropic) な多形転移と呼ぶ。脂肪酸の多形はこのタイプのものが多い。さらに、互変形的 (enantropic) な多形転移は、二つに分けられるが、詳しくは文献23および28を参照されたい。

(3) 共晶, 混晶, 分子間化合物

混晶とは、2種類以上の元素または化合物が、微視的にも巨視的にも均一に存在し、1つの固相を形成している状態。この場合、各元素(分子, 化合物)に規則性は存在しない。これに対し、共晶とは、2種類以上の元素または化合物が、微視的にはそれぞれの微小な結晶(ドメイン)を形成し、巨視的には1つの固相を形成している状態。共晶系では、各元素(分子, 化合物)は相溶していない。また、分子化合物とは、2種類以上の元素または化合物が、ある特定の比率で、特別な分子(間)化合物を形成する状態。例えばAとBの間でCという分子(間)化合物を形成する場合を考えると、AとBの相図は、AとCおよびCとBという2つの相図が組み合わさったものとなる。